

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-174724

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G02F 1/13363

(21)Application number : 2000-370975

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 06.12.2000

(72)Inventor : SHUDO SHUNSUKE
NAKANISHI SADAHIRO
NAKANO SHUSAKU
KAMIJO TAKUJI
MOCHIZUKI SHU

**(54) METHOD FOR MANUFACTURING HOMEOTROPICALLY ALIGNED LIQUID CRYSTAL LAYER,
VERTICAL ALIGNMENT FILM FORMING AGENT AND METHOD FOR MANUFACTURING
HOMEOTROPICALLY ALIGNED LIQUID CRYSTAL FILM**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a liquid crystal layer in which a polymerizable liquid crystal compound is aligned into a homeotropic state regardless to the material of the substrate where a vertical alignment film is to be formed, and to provide a method for manufacturing a homeotropically aligned liquid crystal film.

SOLUTION: In the method for manufacturing a liquid crystal layer by applying a polymerizable liquid crystal compound on a vertical alignment film formed on the substrate to align the liquid crystal compound into a homeotropic state, a long-chain alkyl type dendrimer derivatives are used as the forming agent of the vertical alignment film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-174724

(P2002-174724A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51)Int.Cl.
G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/13363

識別記号

F I
G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/13363

テ-マ-ト*(参考)
2 H 0 4 9
2 H 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-370975(P2000-370975)

(22)出願日 平成12年12月6日(2000.12.6)

(71)出願人 000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(72)発明者 首藤 優介
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 中西 貞裕
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(74)代理人 100092266
弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホメオトロピック配向液晶層の製造方法、垂直配向膜形成剤およびホメオトロピック配向液晶フィルムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 垂直配向膜を形成する基板の材質に拘わらず、重合性液晶化合物をホメオトロピック配向させた液晶層を製造する方法、さらにはホメオトロピック配向液晶フィルムを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 基板上に形成した垂直配向膜上に重合性液晶化合物を塗工することにより前記液晶化合物をホメオトロピック配向させた液晶層を製造する方法において、垂直配向膜の形成剤として長鎖アルキル型デンドリマー誘導体を用いることを特徴とするホメオトロピック配向液晶層の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成した垂直配向膜上に重合性液晶化合物を塗工することにより前記液晶化合物をホメオトロピック配向させた液晶層を製造する方法において、垂直配向膜の形成剤として長鎖アルキル型デンドリマー誘導体を用いることを特徴とするホメオトロピック配向液晶層の製造方法。

【請求項2】 基板の材質が、ポリマー物質またはガラスであることを特徴とする請求項1記載のホメオトロピック配向液晶層の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載のホメオトロピック配向液晶層の製造方法において、垂直配向膜の形成に用いられる長鎖アルキル型デンドリマー誘導体からなる垂直配向膜形成剤。

【請求項4】 請求項1または2記載の製造方法により形成されたホメオトロピック配向液晶層を、その配向状態を維持した状態で紫外線硬化させ固定化することを特徴とするホメオトロピック配向液晶フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホメオトロピック配向液晶層の製造方法に関する。また、本発明は前記ホメオトロピック配向液晶層の製造方法に用いる配向膜形成材に関する。さらには、本発明は、前記配向液晶層からホメオトロピック配向液晶フィルムを製造する方法に関する。ホメオトロピック配向液晶フィルムは単独でまたは他のフィルムと組み合わせて、位相差フィルム、視角補償フィルム、光学補償フィルム、楕円偏光フィルム等の光学フィルムとして使用できる。

【0002】

【従来の技術】 液晶化合物のホメオトロピック配向は、液晶相の分子長軸が平均して薄膜(液晶相)を形成する基板に対して実質的に垂直である場合に生じる。自発的にホメオトロピック配向する物質は非常に僅かしかなく、従って、かかる配向を生じさせるためには、一般的に垂直配向剤が用いられる。垂直配向剤によりホメオトロピック配向させることができる液晶化合物としては、たとえば、ネマチック液晶化合物が知られている。かかる液晶化合物の配向技術にがかかる概説は、例えば、化学総説44(表面の改質、日本化学会編、156~163頁)に記載されている。

【0003】 前記液晶化合物をホメオトロピック配向させるうる垂直配向剤としては各種の有機系または無機系配向剤が知られているが、慣用されている配向剤の多くはガラス基板上で有効に作用するようにデザインされている。

【0004】 このような慣用の有機系配向剤としては、たとえば、レシチン、シラン系界面活性剤、n-オクタデシルトリエトキシシラン、チタネート系界面活性剤、

ピリジニウム塩系高分子界面活性剤、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライドまたはクロム錯体などがあげられる。これら有機系配向剤は、活性成分が非常に少量(代表的には1%よりも少ない量)となるように適当な揮発性溶剤に溶解され、次いで例えばスピンドルティングまたはその他周知の塗工方法によって基板上に塗工された後、揮発性溶剤を蒸発させることにより、ガラス基板上有機配向剤の薄膜として形成される。これら有機系配向剤は、極性のガラス表面に引き付けられると考えられる極性末端基とガラス表面に対して垂直に配列する無極性の長鎖状アルキル鎖を有することを特徴とするものであり、このような表面上において液晶化合物にホメオトロピック配向を生じさせる。

【0005】 また無機系配向剤としては、例えば、ガラス基板上にSiO_xまたはIn₂O₃/SnO₂を垂直角度で蒸着させたものが知られており、液晶化合物にホメオトロピック配向を生じさせる。その他、アルキル側鎖付ポリイミド膜も液晶ディスプレイなどのホメオトロピック配向膜として用いられている。

【0006】 しがしながら、前記慣用の配向剤は、いずれもガラス基板上においてのみ液晶化合物にホメオトロピック配向を与えるものであり、プラスチックフィルムやプラスチックシート等のポリマー物質からなる基板上での配向にはあまり有効に作用するものではない。ポリマー物質からなる基板の表面は前記慣用されている配向剤の極性末端基に対する親和性に乏しいものと推測され、それゆえ、一般的には、ホメオトロピック配向を全然示さないか、またはほんの僅かに配向を示すに留まる。また、アルキル側鎖付ポリイミド膜の形成には高温での熱処理が必要であるが、ポリイミド配向膜を焼成するに耐えることができ、光学用途として使用できる透明プラスチックフィルムはほんの僅かである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、垂直配向膜を形成する基板の材質に拘わらず、液晶化合物をホメオトロピック配向させた液晶層を製造する方法、さらにはホメオトロピック配向液晶フィルムを製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解消するための手段】 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す方法により前記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、基板上に形成した垂直配向膜上で重合性液晶化合物を塗工することにより前記液晶化合物をホメオトロピック配向させた液晶層を製造する方法において、垂直配向膜の形成剤として長鎖アルキル型デンドリマー誘導体を用いることを特徴とするホメオトロピック配向液晶層の製造方法、に関する。

【0010】 前記配向液晶層の製造方法によれば、ホメ

オトロピック配向した配向液晶層が得られる。配向膜の形成剤として用いている、長鎖アルキル型デンドリマー誘導体はコア部から長鎖アルキル基が枝のように数本伸びた構造をしており、垂直配向膜を形成する基板の材質に関係なくホメオトロピック配向を得ることができる。

【0011】前記ホメオトロピック配向液晶層の製造方法において、基板はポリマー物質またはガラス等の各種材質のものを用いることができる。また、ポリマー物質はプラスチックシートまたはプラスチックフィルムとして用いられる。本発明の製造方法では、基板の種類に制限ではなく、ガラス基板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムを特に制限なく使用することができる。

【0012】また、本発明は、前記ホメオトロピック配向液晶層の製造方法において、垂直配向膜の形成に用いられる長鎖アルキル型デンドリマー誘導体からなる垂直配向膜形成剤、に関する。長鎖アルキル型デンドリマー誘導体は、垂直配向膜形成剤として初めて用いられたものである。

【0013】また、本発明は、前記製造方法により形成されたホメオトロピック配向液晶層を、その配向状態を維持した状態で紫外線硬化させ固定化することを特徴とするホメオトロピック配向液晶フィルムの製造方法、に関する。

【0014】前記ホメオトロピック配向液晶層を紫外線硬化させることにより、重合性液晶化合物をそのままの*

* 配向状態で固定化したホメオトロピック配向液晶フィルムを製造することができる。

【0015】

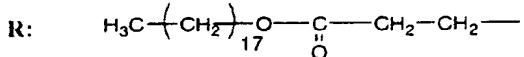
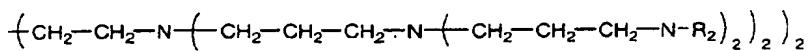
【発明の実施の形態】本発明では、基板上に形成した垂直配向膜上で重合性液晶化合物をホメオトロピック配向させるが、垂直配向膜の形成剤として、長鎖アルキル型デンドリマー誘導体を用いる。

【0016】デンドリマーは、たとえば、一または二以上の末端一級アミノ基(活性基)を有する化合物に、末端一級アミノ基の1当量に対し、2当量のアクリロニトリルをマイケル付加した後にニトリル基を還元するなどの各種の手段により、末端に一級アミノ基(活性基)を枝のように二世代、三世代、さらにはそれ以上に亘って複数本伸びた構造をしている。本発明の長鎖アルキル型デンドリマー誘導体は、前記デンドリマーの末端活性基に長鎖アルキル基を持たせたものである。長鎖アルキル基は直鎖であるのが好ましく、またその炭素数は、通常6～20程度とするのが好ましい。当該長鎖アルキル基は、たとえば、デンドリマーの末端一級アミノ基にアクリル酸長鎖アルキルエステルをマイケル付加することにより得られる。

【0017】長鎖アルキル型デンドリマー誘導体の具体例としては、たとえば、下記式(化1)で表される構造のものがあげられる。

【0018】

【化1】



化1の長鎖アルキル型デンドリマー誘導体は、1, 4-ブタンジアミンに付加した三世代の末端一級アミノ基に、さらに炭素数18のアルキル基を有するアクリル酸エストルが付加した構造を有する。

【0019】基板上に垂直配向膜を形成するにあたり、配向膜形成剤である長鎖アルキル型デンドリマー誘導体は、n-ヘキサン、メチルエチルケトンなどの適当な揮発性溶剤に溶解した溶液とし、これを基板上にスピンドティングなどの各種の塗工方法により塗工する。溶液の固形分濃度は特に制限されないが、通常、0.05～0.5重量%程度とされる。スピンドティングの際に揮発性溶剤は揮発し、長鎖アルキル型デンドリマー誘導体の薄膜からなる垂直配向膜が基板上に形成される。支持基板上に形成された垂直配向膜層の厚さは、通常、2～20nm程度である。

【0020】垂直配向膜を形成する基板は、ガラス基板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムのいずれの形状でもよい。基板の厚さは、通常、10～1

0.000μm程度である。

【0021】プラスチックフィルムは配向させる温度で変化しないものであれば特に制限ではなく、たとえば、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー等の透明ポリマーからなるフィルムがあげられる。またポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー等の透明ポリマーからなるフィルムもあげられる。さらにイミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルア

ルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー等前記ポリマーのブレンド物等の透明ポリマーからなるフィルムなどもあげられる。これらのなかでも水素結合性の高い表面を有するプラスチックフィルムが好ましく、場合によっては表面処理を必要とする。

【0022】前記プラスチックフィルムのなかでも、ノルボルネン構造を有するフィルム、セルロース系フィルムをケン化処理したプラスチックフィルムは、光学異方性が非常に小さいため、これらを基板として配向液晶層を形成したフィルムは、ホメオトロピック配向位相差フィルムとして液晶ディスプレイの光学補償用途に用いることができる。さらには、ITO(インジウム・スズ酸化物)をスパッタしたフィルム、一軸延伸したプラスチックフィルムなどが挙げられる。一軸延伸プラスチックフィルムと組み合わせると広視野を補償する機能を有するユニークな補償フィルムとなる。光学異方性を有するプラスチックフィルムは光学異方性の小さいプラスチックフィルム上に直接または粘着剤もしくは接着剤を介して転写することにより、光学補償フィルム等に利用することができる。

【0023】続いて、前記配向膜上に重合性液晶化合物を塗工し、配向液晶層を形成する。重合性液晶化合物は、重合性官能基として、たとえば、アクリレート基またはメタクリレート基等を有する液晶性化合物であり、液晶性化合物としては室温でネマチック液晶性のものが貢用される。このような、ネマチック重合性液晶化合物としては、例えば、大日本インキ化学工業(株)製のUCL-001、UCL-M1などがあげられる。

【0024】重合性液晶化合物は、光重合開始剤と共に、配向膜上に塗工してホメオトロピック配向液晶層を形成する。重合性液晶を支持基板の配向膜上に塗工する方法としては、室温で液晶性を示す重合性液晶化合物を用いる方法、重合性液晶化合物を溶媒に溶解した溶液を、スピンドルあるいはバーコート等を含む公知の塗工方法で塗工する方法などがあげられる。重合性液晶化合物は適宜に熱処理を施して液晶状態とする。なお、室温で液晶性を示す重合性液晶化合物を用いる場合には、室温で液晶状態であるから、配向膜上にそのまま塗工することができ、数秒から数分放置することにより、自発的に重合液晶化合物が配向する。これを液晶状態を示す液晶温度範囲で保持することにより、ホメオトロピック配向液晶層を維持する。

【0025】光重合開始剤としては、たとえば、チバヌペシャリティケミカルズ社製のイルガキュア(Irgacure)907、184、651および369などがあげられる。配向液晶層は紫外線の照射により固定化することができる。光重合開始剤の添加量は液晶化合物の配向性を乱さない程度に加えられ、液晶化合物の種類に

より異なり一概には言えないが、通常、液晶化合物100重量部に対し0.5~5重量部程度が好ましく、特に0.8~3重量部がより好ましい。

【0026】溶液の調製に用いられる溶媒は、重合性液晶化合物や支持基板の種類により異なり一概には言えないが、通常、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼンなどのハログン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、酢酸エチル、tert-ブチアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホシド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素などを用いることができる。溶液の濃度は、用いる重合性液晶化合物の溶解性や最終的に目的とする配向液晶フィルムの膜厚に依存するため一概には言えないが、通常3~50重量%程度、好ましくは7~30重量%の範囲である。

【0027】塗工された前記重合液晶化合物からなるホメオトロピック配向液晶層の厚みは2~15μm程度とするのが好ましい。なお、特にホメオトロピック配向液晶フィルムの膜厚を精密に制御する必要がある場合には、膜厚が基板に塗工する段階でほぼ決まるため、溶液の濃度、塗工膜の膜厚などの制御は特に注意を払う必要がある。塗工した溶液中の溶媒を除去するために、液晶の等方相転移温度以下の温度で加熱乾燥する。それとほぼ同時に重合性液晶化合物はホメオトロピック配向して配向液晶層を形成する。

【0028】このようにして配向させた液晶層に対して、紫外線を照射し、配向性を維持したまま固定化することにより、ホメオトロピック配向した配向液晶フィルムが得られる。

【0029】紫外線の照射の条件は、充分な表面硬化を達成するために、不活性気体雰囲気とするのが好ましい。通常、約80~160mW/cm²の照度を有する高圧水銀紫外線ランプが代表的に用いられる。メタルハライドUVランプおよび白熱管などの別種のランプも使用することができる。なお、紫外線照射時の液晶表面温度が液晶温度範囲内になるように、コールドミラー、水冷その他の冷却処理あるいはライン速度を早くするなどして適宜に調整する。

【0030】このようにしてホメオトロピック配向液晶層が固定される。当該配向液晶層は同一の方向で配向された分子を有する。従ってこの配向液晶層の配向ベクト

ルの凍結または安定化およびその異方性物性の保存が達成されることは周知であり、このような薄膜はそれらの光学的性質が確認され、各種の用途で使用される。前記配向液晶層は一軸性の正の複屈折率を有する薄膜である。

【0031】以上のようにして得られるホメオトロピック配向液晶層の配向は、当該液晶層の光学位相差を垂直入射から傾けた角度で測定することによって量化することができる。ホメオトロピック配向液晶フィルムの場合、この位相差値は垂直入射について対称的である。光学位相差の測定には数種の方法を利用することができます、例えば自動複屈折測定装置（オーク製）および偏光顕微鏡（オリンパス製）を利用することができます。このホメオトロピック配向液晶フィルムはクロスニコル偏光子間で黒色に見える。

【0032】こうして得られたホメオトロピック配向液晶フィルムは、光学フィルムとして用いられる。前記配向液晶フィルムは基板上の配向膜から剥離して用いてもよいし、剥離することなく基板上の配向膜に形成された配向液晶層としてそのまま用いてもよい。

【0033】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明の一態様について説明するが、本発明は実施例に限定されないことはいうまでもない。

【0034】実施例1

基板としてガラス基板（ $1000\mu\text{m}$ ）を用い、その上に配向剤として、0.5重量%の長鎖型アルキル型デンドリマー誘導体（化1のもの、アルキル基の炭素数18）のn-ヘキサン溶液をスピンドルコートィングにより塗工し、配向膜の薄膜（ 10nm ）を形成した。

【0035】次いで、前記配向膜上に、室温でネマチック液晶相を示す重合性液晶化合物（大日本インキ化学工業（株）製のUCL-001）に光開始剤（チバヌペシヤリティケミカルズ社製、イルガキュア369）を3重量%含有させたものを、スピンドルコートィングにより塗工してホメオトロピック配向液晶層を形成し、次いで窒素雰囲気下で高圧水銀ランプにより紫外線を照射することにより配向液晶層（ $6\mu\text{m}$ ）を固定化したホメオトロピック配向液晶フィルムを得た。

【0036】サンプル（基板付きホメオトロピック配向液晶フィルム）をクロスニコルさせた偏光顕微鏡により、当該フィルム表面に対し垂直な方向からサンプルを観察したところ、正面からは何も見えなかった。これによりホメオトロピック配向を確認した。すなわち光学位相差が発生していないことがわかった。このフィルムを傾けて斜めから光を入射し、同様にクロスニコルで観察したところ、光の透過が観測された。

【0037】また、同フィルムの光学位相差を自動複屈折測定装置により測定した。測定光をサンプル表面に対

して垂直あるいは斜めから入射して、その光学位相差と測定光の入射角度のチャートから、ホメオトロピック配向を確認した。ホメオトロピック配向では、サンプル表面に対して垂直方向での位相差（正面位相差）がほぼゼロである。このサンプルに関しては、液晶層の遅相軸方向に斜めから位相差を測定したところ、測定光の入射角度の増加に伴い、位相差値が増加したことからホメオトロピック配向が得られていると判断できた。

【0038】実施例2

10 実施例1において、基板としてポリビニルアルコールフィルム（ $20\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様にしてホメオトロピック配向液晶フィルムを作製した。また、実施例1と同様にして、サンプルのホメオトロピック配向を確認した。

【0039】実施例3

実施例1において、基板としてケン化処理したセルローストリアセテートフィルム（ $40\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様にしてホメオトロピック配向液晶フィルムを作製した。また、実施例1と同様にして、サンプルのホメオトロピック配向を確認した。

【0040】実施例4

実施例1において、基板として一軸延伸アーティフィルム（アーティンはJSR（株）製のポリマー、 $20\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様にしてホメオトロピック配向液晶フィルムを作製した。また、実施例1と同様にして、サンプルのホメオトロピック配向を確認した。一軸延伸アーティンは一般に正面位相差を持つ位相差フィルムであり、正面とそれに垂直な方向に位相差を持つフィルムが得られた。

【0041】参考例1

実施例1において、配向剤としてn-オクタデシルトリエトキシシランを用いた以外は実施例1と同様にしてホメオトロピック配向液晶フィルムを作製した。また、実施例1と同様にして、サンプルのホメオトロピック配向を確認した。

【0042】比較例1

実施例1において、基板としてポリビニルアルコールフィルム（ $10\mu\text{m}$ ）を用い、配向剤としてn-オクタデシルトリエトキシシランを用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。また、実施例1と同様にして、サンプルの評価を行ったがホメオトロピック配向は確認できなかつた。

【0043】比較例2

実施例1において、基板としてケン化処理していないセルローストリアセテートフィルム（ $40\mu\text{m}$ ）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。また、実施例1と同様にして、サンプルの評価を行ったがホメオトロピック配向は確認できなかつた。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 秀作
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72)発明者 上条 卓史
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 望月 周
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
F ターム(参考) 2H049 BA04 BA06 BA42 BB43 BB49
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z
FB02 FB04 FC23 GA01 LA11
LA30